

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 211 223 A1**

• (12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**05.06.2002 Bulletin 2002/23**

(51) Int Cl.7: **C01B 33/02, C07F 7/16**

(21) Numéro de dépôt: **01420231.1**

(22) Date de dépôt: **03.12.2001**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Margaria, Thomas**  
**74190 Passy (FR)**

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**  
**PECHINEY,**  
**217, cours Lafayette**  
**69451 Lyon Cedex 06 (FR)**

(30) Priorité: **04.12.2000 FR 0015679**

(71) Demandeur: **Invensil**  
**73025 Chambéry Cedex (FR)**

(54) **Fabrication de silicium dopé par ajout de phosphore et destiné à la préparation des alkyl ou aryl-halogenosilanes**

(57) L'invention a pour objet un procédé de fabrication, par réduction carbothermique de la silice au four électrique et affinage, de silicium métallurgique, destiné à la fabrication des alkyl- ou aryl-halogénosilanes, avec une teneur en phosphore comprise entre 25 et 2500

ppm, dans lequel le phosphore est ajouté au four électrique sous forme d'un alliage Si-P élaboré préalablement, contenant plus de 75%, et de préférence plus de 90% de silicium.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

EP 1 211 223 A1

## Description

### Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne la fabrication de silicium métallurgique dopé par ajout de phosphore, spécialement adapté à la fabrication des alkyl- ou aryl-halogénosilanes, destinés à la synthèse des silicones. On entend par silicium métallurgique le silicium provenant de la réduction carbothermique, au four électrique à arc, d'un minerai à base de silice, comme le quartz, par un réducteur carboné. Le silicium ainsi obtenu est ensuite affiné en poche à l'aide d'un gaz tel que l'oxygène, le chlore l'argon ou l'azote, de manière à ajuster les teneurs en impuretés diverses, notamment en fer, aluminium et calcium.

### Etat de la technique

[0002] La synthèse des alkyl- ou aryl-halogénosilanes par réaction entre 250 et 350°C d'un hydrocarbure halogéné, par exemple le chlorure de méthyle, sur le silicium est connue depuis le brevet US 2380995 délivré en 1945 à E.G. ROCHOW.

[0003] Cette réaction a atteint un développement industriel important pour la fabrication des silicones. Pour augmenter la productivité des installations et la sélectivité de la réaction dont le produit attendu est le dichlorodiméthylsilane, les fabricants de silicones peuvent être amenés à utiliser comme matière première, du silicium métallurgique dopé en phosphore. Les procédés de fabrication connus pour ce type de produit consistent à ajouter le phosphore lors de la fabrication du silicium.

[0004] Ainsi le brevet EP 272860 (Dow Corning) décrit la fabrication d'un silicium contenant 100 à 2500 ppm de phosphore par utilisation de matières premières contenant du phosphore, ou par ajout à la charge introduite dans le four électrique d'un composé phosphoré, tel que le phosphate de chaux ou le phosphure d'aluminium, de calcium, de cuivre ou de fer. Le brevet EP 273635 de la même société décrit la fabrication d'un silicium contenant 25 à 2500 ppm de phosphore par ajout d'un composé du phosphore, notamment un phosphate tricalcique ou un phosphure d'aluminium, de calcium, de cuivre ou de fer, lors d'une opération d'affinage en poche en aval du four.

### Objet de l'invention

[0005] L'invention a pour objet un procédé de fabrication, par réduction carbothermique de la silice au four électrique, de silicium métallurgique, destiné à la fabrication des alkyl- ou aryl-halogénosilanes, avec une teneur en phosphore comprise entre 25 et 2500 ppm, dans lequel le phosphore est ajouté au four électrique sous forme d'un alliage Si-P élaboré préalablement, contenant plus de 75%, et de préférence plus de 90% de silicium.

[0006] L'alliage Si-P est, de préférence, élaboré en poche par introduction de ferro-phosphore, d'un composé oxydé de phosphore ou de phosphate tricalcique dans du silicium liquide.

### Description de l'invention

[0007] L'invention a pour origine la constatation suivante faite par la demanderesse. L'ajout à la charge d'un four produisant du silicium, de phosphate naturel tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , selon l'enseignement du brevet EP 272860 conduit bien à la production de silicium dopé en phosphore, mais avec un rendement en phosphore très faible, de l'ordre de 2,5% seulement. On constate en effet que le phosphore introduit au four se répartit non seulement entre le silicium métal produit et les micro-particules de silice présentes dans les fumées, mais aussi, de façon plus inattendue, dans les gaz du four sous forme de vapeur de  $\text{P}_2\text{O}_3$  pour une fraction non négligeable. Il s'ensuit une réelle difficulté à maintenir un titre en phosphore constant sur la production de silicium, et d'autre part une surcharge inacceptable en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la microsilice coproduite dans le procédé par filtration des fumées du four, et utilisée dans diverses applications, notamment comme additif aux bétons.

[0008] Le procédé selon l'invention consiste, au contraire, à opérer en deux temps. Dans un premier temps, au cours d'une opération de métallurgie secondaire en poche, on fait la synthèse d'un alliage silicium-phosphore à plus de 75%, et de préférence plus de 90% de silicium, par ajout soit de ferro-phosphore, soit d'un composé oxydé du phosphore, soit de phosphate tricalcique. Dans cette opération on peut viser par exemple un titre en phosphore de l'alliage compris entre 0,25 et 2,5%, et préférentiellement entre 0,5 et 1,2%.

[0009] Dans un second temps, on fabrique au four le silicium dopé en phosphore que l'on destine à la fabrication des alkyl- ou aryl-halogénosilanes, en introduisant l'alliage Si-P en morceaux obtenu précédemment en même temps que les matières premières. Compte tenu des teneurs en phosphore de l'alliage intermédiaire Si-P utilisé, le rapport de masse entre l'alliage Si-P mis en oeuvre et le silicium dopé produit peut se situer entre 0,5 et 5%, ce qui constitue un taux de recyclage tout à fait acceptable sur un four produisant du silicium. Le silicium obtenu peut subir ensuite un affinage oxydant pour amener le taux de calcium entre 0,03 et 0,10%, et le taux d'aluminium entre 0,08 et 0,40%.

[0010] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir au four un rendement phosphore stable dans le temps, de l'ordre de 30 à 40%, et de ne pas trop altérer la qualité de la microsilice coproduite.

### Exemples

#### Exemple 1

[0011] Sur un four de 11 MW fabriquant du silicium

métal, on ajoute à la charge du four pendant une semaine du phosphate naturel  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aggloméré en boulets avec de la mélasse et de la chaux ; ces boulets contenaient 93% de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ; les ajouts sont faits au four par doses de 20 kg de boulets ajoutés toutes les heures directement dans le godet de la chargeuse du four.

[0012] Avant l'introduction du phosphate, le titre moyen en phosphore du silicium était de 12 ppm et celui de la microsilice de 35 ppm. 24 h après introduction du phosphate, ce titre moyen était de 101 ppm (écart type : 17 ppm) pour le silicium, et de 8300 ppm, soit 0,83% ou 1,90% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour la microsilice, teneur inacceptable pour les utilisations de ce produit. Avec une production journalière d'environ 25 t de silicium, on constate un rendement matière en phosphore de 2,5%.

### Exemple 2

[0013] On coule en poche du silicium brut de four ; ce silicium liquide en poche qui n'a été soumis à aucun traitement d'affinage est recoulé dans une seconde poche pour permettre un dégrassage efficace. Un prélèvement pour analyse sur ce métal liquide donne un titre de 12 ppm de phosphore. Ensuite, dans ce silicium en fusion, on injecte dans un courant d'azote du phosphate de calcium à la dose de 50 kg de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  par tonne de silicium liquide. Le métal est ensuite coulé, puis échantillonné et analysé.

[0014] On obtient une teneur en phosphore de 0,87% (8700 ppm), soit un rendement en phosphore de 87 %.

[0015] Les lingots obtenus sont ensuite concassés à une granulométrie inférieure à 120 mm pour servir dans l'exemple suivant.

### Exemple 3

[0016] Sur le même four de 11 MW de l'exemple N°1, on ajoute à la charge du four pendant une semaine l'alliage silicium phosphore fabriqué à l'exemple 2. L'ajout est fait par doses de 30 kg d'alliage Si-P ajoutées toutes les heures directement dans le godet de la chargeuse du four.

[0017] Avant introduction de l'alliage, on mesure un titre moyen de 12 ppm pour le silicium et de 32 ppm pour la microsilice. 24 h après l'introduction de l'alliage, on obtient un titre moyen de 104 ppm pour le silicium (écart type : 8 ppm), et de 270 ppm pour la microsilice, niveau nettement plus acceptable par les clients de ce produit. Avec une production journalière d'environ 25 t de silicium, on constate un rendement matière en phosphore de 36,7% pour un taux de recyclage du silicium de 2,9%.

### Exemple 4

[0018] Le métal produit au cours de l'essai décrit dans l'exemple 3 fait l'objet d'un affinage en poches en vue d'en éliminer l'aluminium et le calcium et vérifier ainsi que l'on conserve la teneur en phosphore existant dans

le métal brut sortie four.

[0019] Avant affinage, on mesure 1,23% de calcium, 0,42% d'aluminium, et 104 ppm de phosphore. Après affinage, les teneurs sont respectivement 0,07% de calcium, 0,12% d'aluminium, et 98 ppm de phosphore, ce qui montre que la teneur en phosphore n'est pratiquement pas affectée par l'affinage.

### Revendications

1. Procédé de fabrication, par réduction carbothermique de la silice au four électrique, de silicium métallurgique dopé au phosphore destiné à la fabrication des alkyl- ou aryl-halogénosilanes, **caractérisé en ce que** le phosphore est ajouté au four sous forme d'un alliage Si-P élaboré préalablement, contenant plus de 75%, et de préférence plus de 90% de silicium.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur pondérale en phosphore du silicium métallurgique est comprise entre 25 et 2500 ppm de phosphore.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par** une teneur pondérale en phosphore de l'alliage Si-P élaboré préalablement est comprise entre 0,25 et 2,5%, et préférentiellement entre 0,5 et 1,2%.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'alliage Si-P est préparé en poche par une opération de métallurgie secondaire.
5. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** l'apport de phosphore destiné à la fabrication de l'alliage Si-P est fait à partir de ferro-phosphore.
6. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** l'apport de phosphore destiné à la fabrication de l'alliage Si-P est fait à partir d'un composé oxydé du phosphore.
7. Procédé selon la revendication 6 **caractérisé par le fait que** l'apport de phosphore destiné à la fabrication de l'alliage Si-P est fait à partir de phosphate tricalcique.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes **caractérisé par le fait qu'il** est complété in fine par un affinage oxydant en vue de ramener la teneur en calcium entre 0,03% à 0,10% et la teneur en aluminium entre 0,08% et 0,40%.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 01 42 0231

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 223 447 A (DOW CORNING) 27 mai 1987 (1987-05-27) * revendications 1-6 * * page 12, ligne 3 - page 13, ligne 27 * * exemples 8-10, 19 *	1,2	C01B33/02 C07F7/16
D,A	EP 0 273 635 A (DOW CORNING) 6 juillet 1988 (1988-07-06) * page 3, ligne 20 - ligne 23 *	1,7	
A	EP 0 893 408 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 27 janvier 1999 (1999-01-27)		
A	EP 1 020 472 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 19 juillet 2000 (2000-07-19)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C01B C07F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>9 avril 2002</b>	Examineur <b>Rigondaud, B</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)

BEST AVAILABLE COPY

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 42 0231

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-04-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0223447 A	27-05-1987	US 4602101 A	22-07-1986
		BR 8605575 A	18-08-1987
		CA 1316931 A1	27-04-1993
		CN 86107649 A ,B	19-08-1987
		CN 1065271 A ,B	14-10-1992
		DE 3689628 D1	24-03-1994
		DE 3689628 T2	08-12-1994
		EP 0223447 A2	27-05-1987
		JP 1941601 C	23-06-1995
		JP 5051596 B	03-08-1993
		JP 62120391 A	01-06-1987
EP 0273635 A	06-07-1988	US 4946978 A	07-08-1990
		AU 596480 B2	03-05-1990
		AU 8284487 A	23-06-1988
		BR 8706946 A	26-07-1988
		CA 1310467 A1	24-11-1992
		CN 87107397 A ,B	23-11-1988
		DE 3784151 D1	25-03-1993
		DE 3784151 T3	22-01-1998
		EP 0273635 A2	06-07-1988
		IN 170526 A1	04-04-1992
		JP 2543920 B2	16-10-1996
		JP 63166891 A	11-07-1988
		US 5059343 A	22-10-1991
EP 0893408 A	27-01-1999	FR 2766474 A1	29-01-1999
		CN 1211536 A	24-03-1999
		DE 69802350 D1	13-12-2001
		EP 0893408 A1	27-01-1999
		JP 11228580 A	24-08-1999
		US 6057469 A	02-05-2000
EP 1020472 A	19-07-2000	FR 2788265 A1	13-07-2000
		CN 1264618 A	30-08-2000
		EP 1020472 A1	19-07-2000
		JP 2000226208 A	15-08-2000
		US 6057469 A	02-05-2000

EPO FORM P0450

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82